

PG/EP2004/009336



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

REC'D 12 NOV 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03025219.1

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R. C. van Dijk





Anmeldung Nr:  
Application no.: 03025219.1  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 05.11.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

UREA CASALE S.A.  
Via Sorengo, 7  
6900 Lugano-Besso  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Method for the treatment of combustion flue gas

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

B01D53/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI



- 1 -

**Titolo: "Metodo per il trattamento di fumi di combustione"**

## **DESCRIZIONE**

### Campo di applicazione

5 Nel suo aspetto generale la presente invenzione si riferisce ad un metodo per il trattamento, o condizionamento, di fumi di combustione.

In particolare l'invenzione riguarda un metodo per l'abbattimento (rimozione), degli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) presenti in fumi di  
10 combustione, mediante loro riduzione con ammoniacca gassosa ( $\text{NH}_3$ ).

Più in particolare l'invenzione si riferisce ad un metodo del tipo suddetto, dove l'ammoniaca gassosa utilizzata viene generata sul posto del suo impiego (in situ), per idrolisi di urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ).

### Arte nota

15 E' noto, negli impianti industriali di rilevanti dimensioni, sottoporre i fumi di combustione a specifici metodi di trattamento o condizionamento al fine di ridurre il carico inquinante e con esso le immissioni nocive che detti fumi apportano all'ambiente.

E' altresì noto, tra i vari metodi di trattamento, quello di  
20 abbattimento, o rimozione, degli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ , dove x è un intero generalmente 1 o 2), contenuti nei fumi, mediante riduzione di detti ossidi con ammoniacca gassosa ( $\text{NH}_3$ ).

Per disporre rapidamente dell'ammoniaca gassosa necessaria in un metodo di questo tipo, ovviando ai rischi che il trasporto e lo  
25 stoccaggio dell'ammoniaca, o di sue soluzioni concentrate, comportano,

- 2 -

la tecnica nota mette a disposizione metodi di abbattimento degli ossidi di azoto in cui l'ammoniaca gassosa, utilizzata a tale scopo, è prodotta sul posto, vale a dire nello stesso impianto dove sono generati i fumi di combustione che contengono detti ossidi.

5 In un tale metodo, l'ammoniaca gassosa è generata per idrolisi di una soluzione acquosa di urea, ed è successivamente strippata via dalla soluzione con vapore caldo, ad esempio come descritto nel brevetto EP-A-1 089 804.

10 Seppur vantaggiosa, una tecnica di questo tipo non è esente da inconvenienti, tra i quali il principale è costituito dall'incapacità a soddisfare tempestivamente variazioni nella richiesta di ammoniaca gassosa. In altre parole, dal diverso ammontare tra l'ammoniaca gassosa prodotta per idrolisi di urea in un predeterminato momento e l'ammoniaca gassosa necessaria in tale momento per la totale riduzione  
15 degli ossidi di azoto, questo perché il contenuto di ossidi di azoto nei fumi da condizionare può essere variabile nel tempo.

Ancora, ad esempio, i fumi da condizionare possono provenire da più siti di combustione all'interno dell'impianto e contenere percentuali differenti dei diversi possibili ossidi di azoto, con  
20 conseguente differente richiesta di ammoniaca gassosa riducente per ogni sito dove si ha generazione di detti fumi di combustione ovvero sia per ogni sito dove vengono trattati (condizionati) tali fumi.

#### Sommario dell'invenzione

Il problema tecnico che sta alla base della presente invenzione  
25 è quello di escogitare e mettere a disposizione un metodo per

- 3 -

l'abbattimento degli ossidi di azoto contenuti in fumi di combustione mediante trattamento con ammoniacca gassosa, nel quale detta ammoniacca gassosa è generata in loco per idrolisi di una soluzione acquosa di urea, ed avente caratteristiche funzionali tali per cui  
5 risultino del tutto superati gli inconvenienti precedentemente citati con riferimento alla tecnica nota.

Tale problema è risolto secondo l'invenzione da un metodo del tipo sopra considerato, caratterizzato dal fatto che l'ammoniacca generata da detta idrolisi viene accumulata (raccolta) allo stato gassoso,  
10 in pressione, in un accumulatore (serbatoio).

I vantaggi e le caratteristiche del metodo secondo la presente invenzione risulteranno maggiormente evidenti dalla descrizione dettagliata di un suo esempio di attuazione, fatta qui di seguito con riferimento ai disegni allegati, dati a titolo indicativo e non limitativo.

15 Breve descrizione dei disegni

In tali disegni:

La figura 1 mostra un diagramma schematico del metodo di condizionamento secondo la presente invenzione;

Descrizione dettagliata

20 Con riferimento alla figura 1, viene ora descritto un esempio di attuazione del metodo di abbattimento degli ossidi di azoto secondo la presente invenzione.

In condizione di regime, una soluzione acquosa concentrata di urea (L1), contenente dal 50% al 90% in peso di urea, preferibilmente  
25 contenente l'80% in peso di urea, è alimentata ad un miscelatore (A1)

- 4 -

dove viene diluita, nel modo più avanti descritto, ad una concentrazione compresa tra il 10% ed il 70% in peso di urea, preferibilmente ad una concentrazione pari al 40% in peso di urea, per poi essere inviata ad una pompa (A2).

5 In detta pompa (A2), la soluzione acquosa di urea (L2) proveniente dal miscelatore (A1) è assoggettata ad una pressione compresa tra 500 kPa e 3000 kPa, preferibilmente ad una pressione di 2500 kPa, cioè ad un valore pari alla pressione operativa di idrolisi, come meglio risulterà nel seguito della descrizione.

10 La soluzione di urea in pressione (L3) in uscita dalla pompa (A2) è inviata poi ad uno scambiatore di calore (A3) dove viene preriscaldata ad una temperatura compresa tra 100 °C e 240 °C, nel modo più avanti descritto.

La soluzione calda ed in pressione di urea (L4) in uscita dallo  
15 scambiatore (A3), con un contenuto di urea pari al 40% in peso, è quindi alimentata ad un idrolizzatore (A4) che ad esempio opera ad un valore di pressione di 2500 kPa ed ad una temperatura di 210 °C.

Per il raggiungimento ed il mantenimento di una tale  
temperatura, l'idrolizzatore (A4) è riscaldato per scambio termico  
20 indiretto mediante un agente riscaldante ausiliario (H) ad esso alimentato, il quale ad esempio può essere vapore d'acqua, olio e simili agenti riscaldanti, oppure tramite riscaldamento elettrico.

In detto idrolizzatore (A4) avviene la reazione di idrolisi della  
soluzione di urea (L4); in tale reazione il 99.8% dell'urea in soluzione  
25 acquosa è idrolizzata generando come prodotti di idrolisi ammoniacale



- 5 -

gassosa e diossido di carbonio.

5       Detti prodotti gassosi di idrolisi sono quindi strippati e separati dalla fase liquida per mezzo di vapore d'acqua, preferibilmente generato per evaporazione dalla soluzione acquosa di urea, in modo di per sé noto; vantaggiosamente essi sono strippati come descritto nella domanda di brevetto WO 97/15388 della stessa richiedente, e qui inglobata per riferimento, salvo che nell'esempio di specie l'agente strippante non è aggiunto ma generato dalla stessa soluzione acquosa di urea.

10       In accordo con la presente invenzione, detti prodotti gassosi di idrolisi (L5), strippati via, alla stessa pressione di idrolisi, dalla soluzione acquosa, ed in uscita dall'idrolizzatore (A4), sono accumulati a questa stessa pressione in un accumulatore (serbatoio) (A5).

15       Da detto accumulatore (A5), l'ammoniaca gassosa in pressione, viene immessa secondo necessità, e previo passaggio attraverso una valvola di regolazione di pressione (A6) (valvola di riduzione), nella corrente di fumi di combustione da condizionare, dove in presenza di ossigeno riduce gli ossidi di azoto contenuti in detti fumi portando alla formazione di azoto e acqua.

20       Nel corso della reazione di idrolisi, si genera inoltre una soluzione acquosa calda (L6), (soluzione di idrolisi) la quale contiene una piccola percentuale di urea non idrolizzata, e minime quantità di ammoniaca gassosa e diossido di carbonio rimaste in soluzione.

25       Vantaggiosamente detta soluzione acquosa calda (L6) in uscita dall'idrolizzatore (A4), è inviata allo scambiatore (A3), nel quale

- 6 -

attraverso uno scambio termico si realizzano il suddetto preriscaldamento della soluzione acquosa di urea in pressione (L3), ed il contemporaneo raffreddamento di detta soluzione acquosa (L6) di idrolisi.

5 Preferibilmente detta soluzione acquosa di idrolisi, è utilizzata come soluzione acquosa di riciclo (R), la quale è inviata in alimentazione al miscelatore (A1) dove si espande al valore di pressione del miscelatore (A1), e dove realizza la diluizione della soluzione acquosa concentrata di urea (L1), come precedentemente descritto.

10 Il principale vantaggio del metodo secondo la presente invenzione risiede nella possibilità di disporre costantemente ed in quantità variabile nel tempo, di ammoniaca gassosa prodotta sul luogo del suo impiego, grazie al suo accumulo in pressione nell'accumulatore (A5), permettendo in questo modo di soddisfare picchi di consumo di  
15 ammoniaca gassosa.

In pratica attraverso l'accumulatore (A5) è possibile diversificare nel tempo (dosare) l'immissione di ammoniaca gassosa nei fumi da condizionare secondo l'effettiva richiesta di ammoniaca necessaria alla reazione di riduzione degli ossidi di azoto; effettiva  
20 richiesta che può essere discontinua o comunque non costante nel tempo, in relazione ad esempio alle diverse fasi operative dell'impianto dove sono generati detti fumi da condizionare.

Un altro vantaggio del metodo secondo la presente invenzione, risiede nella possibilità di poter destinare l'ammoniaca gassosa prodotta  
25 a più utilizzatori in parallelo, ad esempio a più siti dove si ha

- 7 -

5 produzione di detti fumi da condizionare, anche se questi dovessero richiedere, indipendentemente tra di loro, un ammontare di ammoniaca gassosa variabile, questo grazie all'accumulo in pressione dell'ammoniaca stessa nell'accumulatore (A5), il quale costituendo una sorta di riserva di ammoniaca gassosa, ne garantisce la costante disponibilità in relazione alla effettiva necessità.

10 Ancora, c'è da dire che quanto detto è reso possibile proprio in virtù dell'accumulo in pressione dell'ammoniaca, il quale rende disponibile ammoniaca gassosa ad una pressione tale da permettere di vincere le eventuali perdite di carico dovute ai percorsi che separano l'accumulatore dal punto di immissione dell'ammoniaca gassosa nella corrente dei fumi da condizionare.

15 Infine un ulteriore vantaggio del metodo secondo la presente invenzione risiede nello scambio termico che avviene nello scambiatore di calore, attraverso il quale si ha un pre-riscaldamento della soluzione di urea con conseguente risparmio di energia sul bilancio energetico dell'intero metodo.

20 Inoltre, contemporaneamente a detto pre-riscaldamento, si ottiene il sottoraffreddamento della soluzione acquosa proveniente dalla reazione di idrolisi, il quale consente vantaggiosamente di evitare la formazione di vapori durante l'espansione nel miscelatore della soluzione acquosa di riciclo che lascia lo scambiatore.

25 Ovviamente all'invenzione sopra descritta, un tecnico del ramo potrà apportare, allo scopo di soddisfare esigenze contingenti e specifiche, numerose modifiche, tutte peraltro contenute nell'ambito di

- 8 -

protezione dell'invenzione quale definita dalle rivendicazioni in seguito riportate.

Così ad esempio, l'ammoniaca gassosa può essere accumulata ad una pressione inferiore alla pressione di idrolisi. Vantaggiosamente  
5 si può accumulare l'ammoniaca gassosa ad un valore di pressione compreso tra quello a cui opera l'idrolizzatore ed quello di immissione dell'ammoniaca gassosa nella corrente dei fumi da condizionare, previo passaggio dell'ammoniaca gassosa attraverso una valvola di riduzione di pressione interposta tra l'idrolizzatore e l'accumulatore.

10 Ancora, nel metodo di condizionamento secondo la presente invenzione, al miscelatore (A1) può essere alimentata urea solida, in questo caso al suo interno avviene anche la dissoluzione di detta urea solida per opera della soluzione di riciclo (R), la quale vantaggiosamente costituisce il mezzo per tale dissoluzione.

15

- 9 -

**RIVENDICAZIONI**

1. Metodo per l'abbattimento degli ossidi di azoto contenuti in fumi di combustione mediante trattamento con ammoniacca gassosa, nel quale detta ammoniacca gassosa è generata sul posto del suo  
5 impiego (in situ) per reazione di idrolisi di una soluzione acquosa di urea (L4), caratterizzato dal fatto che l'ammoniacca generata da detta idrolisi viene accumulata allo stato gassoso, in pressione, in un accumulatore (A5).
2. Metodo per l'abbattimento degli ossidi di azoto contenuti in  
10 fumi di combustione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la pressione alla quale detta ammoniacca gassosa è accumulata è compresa tra la pressione alla quale avviene detta reazione di idrolisi e la pressione alla quale essa viene immessa nei fumi di combustione.
3. Metodo per l'abbattimento degli ossidi di azoto contenuti in  
15 fumi di combustione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta soluzione acquosa di urea (L3) è pre-riscaldata in uno scambiatore di calore (A3) mediante scambio termico con una soluzione acquosa calda di idrolisi (L6), generata in detta reazione di idrolisi, e che detta soluzione acquosa di idrolisi è in seguito a detto scambio termico  
20 sottoraffreddata e quindi utilizzata come soluzione di riciclo (R).
4. Metodo per l'abbattimento degli ossidi di azoto contenuti in fumi di combustione secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta soluzione di riciclo (R) è alimentata ad un miscelatore (A1) per la formazione, ~~unitamente~~ ad una soluzione acquosa concentrata di  
25 urea (L1) e/o urea solida, di detta soluzione acquosa di urea (L4).

- 10 -

5. Metodo per l'abbattimento degli ossidi di azoto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che almeno il 99,8% di detta urea in soluzione acquosa è idrolizzata in pressione generando ammoniacca gassosa.

5           6. Metodo per l'abbattimento degli ossidi di azoto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la soluzione acquosa di urea sottoposta a detta reazione di idrolisi ha un contenuto di urea compreso tra il 10% ed il 70% in peso.

10           7. Metodo per l'abbattimento degli ossidi di azoto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la temperatura alla quale avviene detta reazione di idrolisi è compresa tra 100 °C e 240 °C.

8. Metodo per l'abbattimento degli ossidi di azoto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la pressione a cui avviene detta reazione di idrolisi è compresa tra 500 kPa e 3000 kPa.

15

- 11 -

**RIASSUNTO**

Un metodo per l'abbattimento degli ossidi di azoto contenuti in fumi di combustione mediante trattamento con ammoniacca gassosa, prevede la generazione dell'ammoniaca gassosa sul posto del suo  
5 impiego (in situ) per reazione di idrolisi di una soluzione acquosa di urea (L4).

1/1

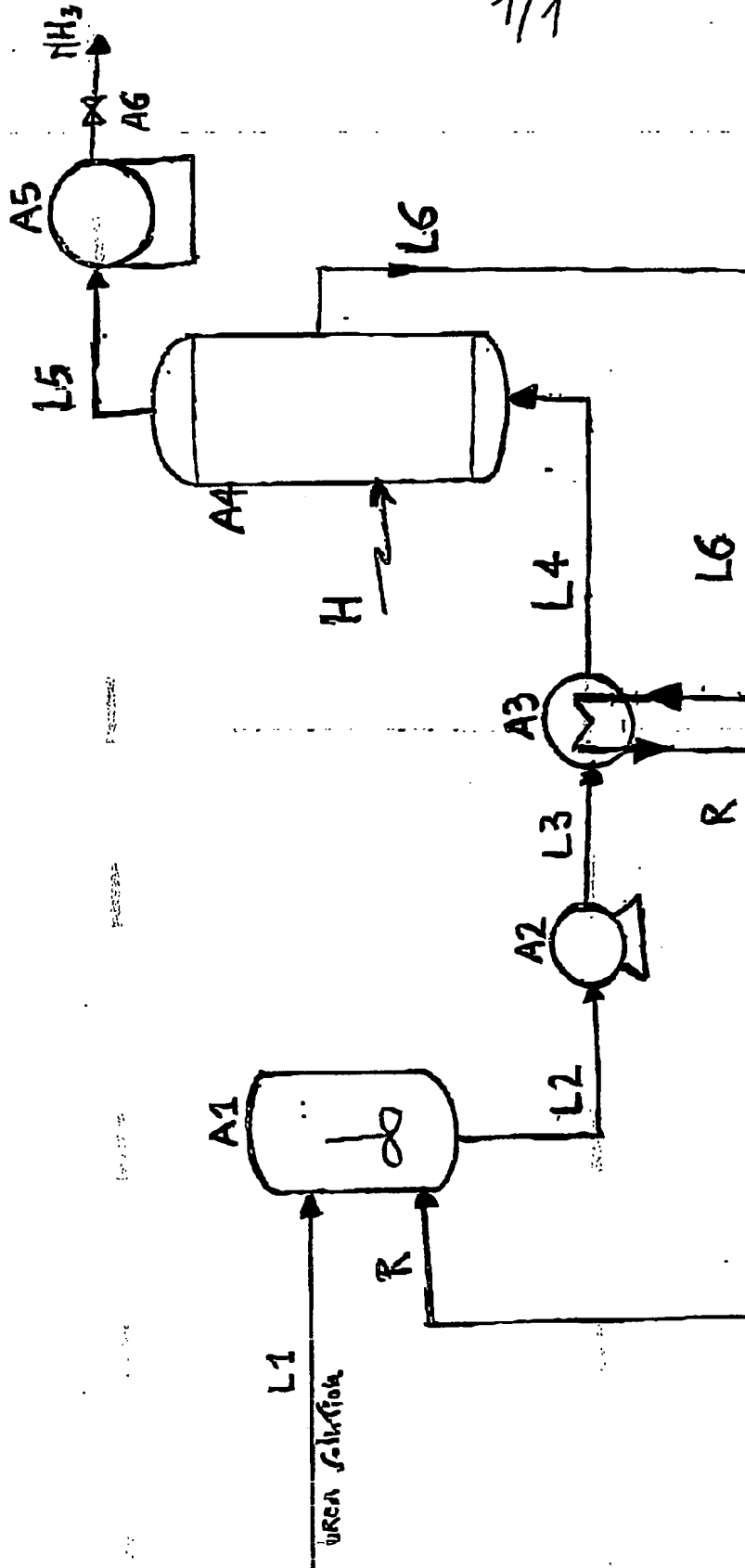


Fig. 1